ÜBER

DERIVATE DES ACETOTHIËNONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG I. B.

VORGELEGT

VON

H. BRUNSWIG

AUS

HANNOVER.

AGAD. BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1888.

Seinem früheren Lehrer

Herrn Dr. Hermann Wagner

zu Hamburg,

als ein Zeichen

seiner

Verehrung und Dankbarkeit.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0098

Ueber Derivate des Acetothiënons.

Als vor nunmehr vier Jahren V. Meyer[1]) die erste ausführliche Mittheilung über den schwefelhaltigen Begleiter des Benzols machte, da erschien es wohl keinem Eingeweihten zweifelhaft, dass es ein dem Benzol sowohl seinen Eigenschaften als auch seiner Constitution nach ausserordentlich nahestehender Körper sein müsse, welcher ihm, ungeachtet so vieler Operationen der Gewinnung und der Reinigung, noch so consequent anhaften kann.

Es lag im Interesse der Forschung, die Aehnlichkeit, welche sich zwischen den Stammsubstanzen Benzol und Thiophen in der That als bestehend erwies, auch an möglichst zahlreichen und für besonders charakteristische Derivate nachzuweisen.

In der Folge[2]) fand man, dass eine Analogie der Eigenschaften nicht nur zwischen dem Benzol und dem Thiophen, sondern auch zwischen dem Toluol und dessen Begleiter, dem Thiotolen, dem Xylol und dem Thioxen vorhanden sei, dass ferner nicht nur die einfachen Abkömmlinge, sondern auch zusammengesetzte, wie Monobrom- und Dibromderivate[3]), sowohl in ihren äusseren Eigenschaften als auch in ihren physikalischen Con-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16. 1476.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 16. 1624.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 16. 1469.

stanten, wie Siedepunkt und Schmelzpunkt, sich als durchaus ähnlich erweisen, so dass, wenn man beispielsweise die Darstellungsart eines entsprechenden Benzol- und Thiophenderivats mit einander vergleiche, man nur in dem einen Falle Benzol oder Toluol, in dem anderen Falle Thiophen oder Thiotolen auf entsprechende Weise zu behandeln brauche. Das Gleiche gilt von anderen Derivaten, wie von den Sulfosäuren und den Nitroprodukten, wenngleich im letzteren Falle die zartere Natur des Thiophens erfordert, dass man unter weniger energischen Bedingungen operire.[1]) Insbesondere vollzieht sich die bislang nur für aromatische Substanzen so charakteristische Reaction der Einwirkung von Schwefelsäure unter Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Sulfogruppe auch in der Thiophenreihe mit der grössten Leichtigkeit.

Durch die Untersuchungen von V. Meyer und Kreis[2]) ergab sich ferner, dass die Fittig'sche Synthese sich genau in derselben Weise und unter ganz gleichem Verlaufe auch auf Thiophenderivate anwenden lasse.

Von noch grösserer Bedeutung war es aber, als dann Comey[3]) und bald darauf Peter[4]) zeigten, dass auch die Thiophenkörper der so überaus anwendungsfähigen und so ausserordentlich vielseitigen Friedel-Crafts'schen Reaction in derselben Weise, wenn auch unter gewissen Vorsichtsmassregeln, zugänglich seien. Der hervorragendste Körper, welcher mit Hülfe dieser Methode dargestellt wurde, war das dem Acetophenon entsprechende Acetothiënon, — hervorragend wegen seiner genetischen Beziehungen zu der einen der so

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 17. 2648.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 17. 1558
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 17. 790.
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 17. 2643.

interessanten Carbonsäuren des Thiophens (α-Thiophensäure).

Die grosse Wichtigkeit des Acetothiënons gab Veranlassung zu untersuchen, in wie weit gerade dieser charakteristische Körper dem entsprechenden Benzolderivate gleiche.

Wenn man die Derivate des Acetophenons Revue passiren lässt, so springt am meisten in die Augen das charakteristische und in seiner Art einzig dastehende Verhalten des Broms gegen Acetophenon in der Kälte. Während doch sonst Benzolderivate, die keine den Körper besonders activ machende Gruppe, wie Amid oder Hydroxyl, enthalten, ohne die Mithülfe von sog. Contactsubstanzen, wie Jod oder Eisenchlorür, in der Kälte schwierig von Brom angegriffen werden, wirkt dieses sowohl auf Acetophenon wie auf Acetothiënon mit ausserordentlicher Leichtigkeit ein und erzeugt die so sehr reactionsfähigen Substanzen Brommethyl-phenylketon (Bromacetophenon) bezw. Brommethyl-thiënylketon (Bromacetothiënon).

Die Stellung des Bromatoms in einer aliphatischen Seitenkette verleiht dem Brommethyl-thiënylketon eine Reactionsfähigkeit, wie sie den Bromsubstitutionsprodukten der Fettreihe zukommt, und bedingt, dass das Brom des Austausches gegen die verschiedenartigsten Gruppen fähig ist, wodurch man zu Thiophenkörpern, wie Phenylamidomethyl-thiënylketon, Rhodanmethyl-thiënylketon, Thiënylisoindol gelangt, welche sich als besonders geeignet erweisen zu untersuchen, in wie weit denn der anologe Einfluss der Radikale Phenyl und Thiënyl in ihren Acetylverbindungen sich erstreckt.

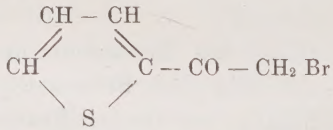
I. Brommethyl-thiënylketon und Abkömmlinge.

Brommethyl-thiënylketon (Bromacetothiënon): $C_4H_3S.CO.CH_2Br$.[1])

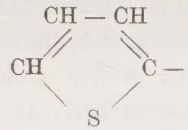
Durch Peter's Untersuchungen[2]) war bereits bekannt geworden, dass die Einwirkung von Chlor in der Kälte auf Acetothiënon, der allgemeinen Substitutionsregel in der Benzolreihe entsprechend, zu einem im Kern chlorirten Acetothiënon führt und dass, um im Acetothiënon ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch Chlor zu ersetzen, es nöthig sei, das Chlor in siedendes Acetothiënon einzuleiten. Genau das entgegengesetzte

---

[1]) Unter Zugrundelegung der Annahme, dass im Acetothiënon die Acetylgruppe zu dem Schwefelatom in benachbarter Stellung befindlich sei, kommt dem Brommethyl-thiënylketon folgendes Strukturschema zu:



Da indess die nachfolgenden Untersuchungen sich lediglich auf Veränderung der Seitenkette beziehen, demnach Ortsstellungen nicht in Frage kommen, so soll die einwerthige Gruppe



kurzweg mit C_4H_3S bezeichnet werden.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 18. 539.

Verhalten zeigt merkwürdigerweise das Brom sowohl dem Acetophenon wie auch dem Acetothiënon gegenüber.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur so heftig auf Acetothiënon ein, dass eine vollständige Verharzung und theilweise Verkohlung des letzteren erfolgt; durch Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff wird die Verharzung nur vermindert, nicht ausgeschlossen. Es stellt sich auch hier die Nothwendigkeit heraus — worauf Staedel und Kleinschmidt[1]) bei Gelegenheit der Darstellung von Brommethyl-phenylketon zuerst aufmerksam machten — die resultirende Bromwasserstoffsäure sofort nach ihrer Bildung aus dem Reactionsgemische zu entfernen und gleichzeitig bei niedriger Temperatur zu arbeiten.

Frisch destillirtes und wasserfreies Acetothiënon wird in dem siebenfachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die berechnete Menge Brom aus einem Tropftrichter langsam hinzugelassen, während man mit Hülfe eines heftigen Stromes durch das Gemisch geleiteter Kohlensäure die gebildete Bromwasserstoffsäure zu entfernen und gleichzeitig eine niedrige Temperatur zu erreichen sucht.

Das Brom reagirt anfangs augenblicklich, wie an dem Verschwinden seiner Farbe und dem reichlichen Auftreten von Bromwasserstoffsäure zu erkennen ist.

Hat man auch äusserlich genügend gekühlt, so scheiden sich an der Mündung des Tropftrichters und an den Gefässwänden hellgelbe Kristalle ab, welche das gewünschte Produkt darstellen. Bei Winterkälte lassen sich dieselben ohne grossen Verlust abpressen, und man erhält dann ohne Weiteres den Körper in reiner Form.

Verbieten aber die Umstände diese Art der Reinigung, so ist die vollständige Trennung des Bromketons

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 13. 837.

vom Acetothiënon weniger bequem. Da nämlich einerseits durch den heftigen Gasstrom immer ein Theil des Broms fortgeführt und infolge dessen etwas Acetothiënon unangegriffen bleibt, andererseits bei Anwendung eines nicht unbeträchtlichen Ueberschusses von Brom leicht das Dibromid entsteht, dessen Trennung vom Monobromid nur schwierig gelingt, so empfiehlt es sich, das Bromid zum Erstarren zu bringen und das überschüssige, auch bei sehr niedriger Temperatur noch flüssige, Acetothiënon mitsammt dem Schwefelkohlenstoff auszugiessen. Nach diesem Principe arbeitend, kann man folgendes Verfahren einschlagen.

Wenn alles Brom hinzugelassen worden, erniedrigt man durch äussere Kühlung mit Eis und Kochsalz die Temperatur so weit, dass möglichst viel des bereits gebildeten Bromides aus der Lösung in den festen Zustand übergeht. Erfolgt keine weitere Ausscheidung von Kristallen mehr, so giesst man den flüssigen Inhalt aus — die Kristalle haften fest am Boden und an den Gefässwänden — und ersetzt ihn durch reinen Schwefelkohlenstoff. Nachdem man diese Operation wiederholt, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis kein Schwefelkohlenstoff und nur noch Spuren von Bromwasserstoffsäure entweichen, und stellt nunmehr den Kohlensäurestrom ab. Man erhält ein hellgelbes, bei rascher und sorgfältiger Arbeit auch farbloses Oel, welches sich jedoch bald bräunt und schon nach wenigen Tagen fast schwarz wird.

Da das so gewonnene Produkt mit Hartnäckigkeit geringe Mengen von Bromwasserstoffsäure zurückhält, so löst man es zur völligen Reinigung in Aether, schüttelt mit sehr verdünnter Sodalösung und trocknet über Chlorcalcium.

Die Bildung des Brommethyl-thiënylketons erfolgt nicht in so leichter Weise wie diejenige des Brommethylphenylketons, doch ist die Ausbeute eine fast quantitative,

wenn man auf die oben beschriebene Reinigungsmethode Verzicht leistet; andererseits liefert diese, wie nachstehende Analyse zeigt, in der That reines Brommethylthiënylketon.

Der Analyse unterworfen ergaben:

0,3377 grm. Substanz, nach Carius behandelt, 0,3080 grm. Bromsilber und 0,3786 grm. Substanz lieferten 0,4365 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2Br$
Br 38,81 %	39,02 %
S 15,84 %	15,61 %

Brommethyl-thiënylketon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres Oel, dessen Dampf die Schleimhäute der Augen und der Nase heftig reizt; auf die Haut gebracht, erzeugt es, zumal bei Gegenwart von Feuchtigkeit, ein brennendes Gefühl. Durch Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck wie auch bei der Verflüchtigung mit Wasserdämpfen, welche nur schwierig von statten geht, erleidet es Spaltung; im Vacuum geht es unter gewaltsamem Stossen unzersetzt über.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroïn und so gut wie unlöslich in Wasser.

Von verdünnten Alkalien wird der Körper in der Kälte kaum angegriffen und auch nur wenig in der Wärme; concentrirte wässerige und besonders alkoholische Alkalien aber führen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Zerstörung desselben herbei. Die geringere Beständigkeit des Thiophenderivats dem Benzolabkömmlinge gegenüber äussert sich kaum in anderer Weise frappanter als in seinem Verhalten gegen kochendes Wasser; jenes wird in der Siedehitze von Wasser bald angegriffen und schliesslich vollständig zersetzt, dieses bleibt aber durchaus unverändert.

Es bestätigt sich bei diesem Derivat des Thiophens die von Hunnius[1]) in der Benzolreihe nachgewiesene Thatsache, dass durch Zutropfen der berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetophenon in Schwefelkohlenstoff in der Kälte keine Spur von einem Körper $C_6H_4Br.CO.CH_3$ entsteht, sondern ausschliesslich $C_6H_5.CO.CH_2Br$. Mit Chamäleonlösung oxydirt, liefert nämlich das Brommethyl-thiënylketon eine bromfreie Säure vom Schmelzpunkte 126,5° C. (F. P. der α-Thiophensäure), wodurch erwiesen ist, dass das Brom im Acetothiënon ein Wasserstoffatom der Seitenkette substituirt hat.

Phenylamido-methyl-thiënylketon (Acetothiënonanilid):
$C_4H_3S.CO.CH_2.NHC_6H_5$.

Die glatte Reactionsfähigkeit des Brommethyl-phenylketons mit Ammoniak und primären Basen gab zu dem Wunsche Veranlassung, auch das Verhalten des Brommethyl-thiënylketons gegen Ammonik und primäre aromatische Aminbasen zu studiren.

Da die Einwirkung des Brommethyl-thiënylketons — wie auch des entsprechenden Benzolderivates — auf Ammoniak nicht in der Weise stattfindet, dass eine einfache Substitution des Broms durch die Amidogruppe sich vollzieht, sondern gleichzeitig Wasserabspaltung eintritt, so wurde zunächst das Bromketon mit Anilin behandelt.

Brommethyl-thiënylketon reagirt schwieriger und bei weitem weniger glatt auf Anilin als Möhlau[2]) am Brommethyl-phenylketon beobachtet hat.

Werden gleiche Moleküle Bromketon und Anilin unter Abkühlung mit einander vermischt, so tritt die

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 10. 2006

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **14. 172.**

gegenseitige Lösung unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung ein, alsdann aber wird die Mischung fest, wobei zuweilen eine so plötzliche und heftige Wärmeentwicklung stattfindet, dass totale Verkohlung herbeigeführt wird.

Man behandelt dann mit heissem Wasser, um bromwasserstoffsaures Anilin zu entfernen, und kocht den schwarzbraunen Rückstand einige Male mit verdünnter Salzsäure (1 Theil concentrirte auf 3 Theile Wasser). Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich manchmal das salzsaure Salz des Anilids ab; da jedoch der grösste Theil desselben gelöst bleibt, so verfährt man besser in der Art, dass man Alles wieder in Lösung bringt und unter guter Abkühlung so lange vorsichtig mit Natronlauge versetzt, bis eine schwache, rosenrothe Färbung den Eintritt der alkalischen Reaction anzeigt und durch das Auftreten des für die Carbylamine charakteristischen Geruchs eine geringe Zersetzung des entstandenen Anilids angedeutet wird. Den röthlich gefärbten Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit Wasser aus und behandelt ihn sodann in der Hitze unter Zusatz von Thierkohle mit Ligroïn, welches zuvor von hochsiedenden Antheilen befreit worden ist. Der grössere Theil des Rückstandes geht allmählich in Lösung und muss filtrirt werden. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich die Base nahezu vollständig aus in schwach gelb gefärbten Blättchen vom scharfen Schmelzpunkt 80° C.

Die Ausbeute wird durch Verharzung ausserordentlich herabgedrückt. Vortheilhafter scheint es zu sein, die berechneten Mengen Brommethyl-thiënylketon und Anilin (2 Mol.), je in wenig Alkohol gelöst, unter sehr guter Kühlung mit einander zu vermischen. Nach einigen Stunden scheidet sich das Anilid an den Gefässwandungen kristallinisch und zwar vollständig aus.

Der Analyse unterworfen, lieferten:

0,3987 grm. Substanz bei 8° C. und 752 mm. Barometerstand 22,2 cc. feuchtes Stickgas.

Gefunden: Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2NHC_6H_5$

N 6,65 % 6,41 %

Das Phenylamido-methyl-thiënylketon ist in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Als bestes Kristallisationsmittel empfiehlt sich Ligroïn, welches in der Wärme viel davon aufnimmt und beim Erkalten vollständig ausscheidet. In der Hitze löst es sich auch in nicht zu verdünnten Säuren, indem es in die entsprechenden Salze übergeht, und fällt daraus beim Erkalten als weisses, mikrokristallinisches Pulver aus.

Salzsaures Salz:

$$\begin{matrix} C_4H_3S.CO.CH \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle NHHCl.$$

Dieses Salz scheidet sich bei der Darstellung des Phenylamido-methyl-thiënylketons ab, wenn die Lösung einigermassen concentrirt ist.

Es kann leicht rein gewonnen werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Anilids als schneeweisses, krystallinisches Pulver.

Der Analyse unterworfen, lieferten:

0,1900 grm. Substanz 0,1062 grm. Chlorsilber.

Gefunden: Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH$

$$C_6H_5 \Big\rangle NHHCl$$

HCl 14,27 % 14,46 %

Beim Erwärmen mit Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, wird das Salz in seine Bestandtheile zerlegt.

Bromwasserstoffsaures Salz:

$$\begin{matrix} C_4H_3S.CO.CH \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle NHHBr.$$

Dieses Salz wird wie das entsprechende salzsaure Salz durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in die ätherische Lösung des Anilids erhalten.

Analyse:

0,0817 grm. Substanz ergaben 0,0515 grm. Brom silber.

Gefunden: Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2$

$C_6H_5 \rangle NHHBr$

HBr 27,23 % 27,27 %

Auch dieses Salz wird schon bei gelinder Erwärmung der wässerigen Lösung in seine Bestandtheile zerlegt.

Das salzsaure wie auch das bromwasserstoffsaure Salz vermögen nicht Platindoppelsalze zu bilden; beim Erwärmen der mit Platinchlorid versetzten angesäuerten Lösung scheidet sich metallisches Platin ab.

Brommethyl-thiënylketon mit Dimethylanilin, m-Nitro-p-Toluidin und Anilin (in der Wärme).

Schwächere Basen als Anilin scheinen auf Brommethyl-thiënylketon entweder ohne Einwirkung zu sein oder bei erhöhter Temperatur Verharzung zu bewirken. So lieferten Versuche, welche mit Dimethylanilin angestellt wurden, nur harzige, zur Untersuchung nicht einladende Körper, während Brommethyl-phenylketon leicht auf Dimethylanilin (infolge eintretender Umlagerung in ein secundäres Amin) unter Bildung eines wohlcharakterisirten Produkts reagirt. Ebenso blieben Versuche erfolglos, welche mit m-Nitro-p-Toluidin zu dem Zwecke unternommen wurden, um durch Reduction zu Orthocondensationen zu gelangen.

Bei Gelegenheit der Darstellung des Phenylamidomethyl-thiënylketons wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass, wenn die Masse sich stark erhitzt hatte, aus dem schwarzbraunen Produkte kein Anilid mehr

gewonnen werden konnte. Offenbar war eine andere Reaction vor sich gegangen, und es lag nahe zu untersuchen, was entstehen würde, wenn man das Brommethyl-thiënylketon in siedendes Anilin eintrug.

Im Verlaufe des Studiums der Einwirkung von Brommethyl-phenylketon auf Anilin in der Hitze war Möhlau[1]) zur Kenntnis des Diphenyldiisoindols gelangt, und diese Entdeckung regte zur Auffindung des entsprechenden Thiophenderivats an.

Wenn man Anilin zum Sieden erhitzt und dann eine äquivalente Menge Bromketon hinzutröpfeln lässt, so scheidet sich unter heftigem Zischen bromwasserstoffsaures Anilin ab. Die weitere Untersuchung der Reactionsprodukte lehrt indessen, dass die schon in der Kälte heftige Umsetzung zwischen Anilin und Brommethyl-thiënylketon in der Hitze zu einer völligen Zersetzung unter Bildung einfacher Spaltungsprodukte führt.

Phenyl - acetamido - methyl - thiënylketon (Acetothiënonacetanilid):

$$C_4H_3S.CO.CH_2.N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown CO\,CH_3.\end{matrix}$$

Zur Charakterisirung des Phenylamido - methyl-thiënylketons als Imidbase wurde die Acetverbindung dargestellt.

Genanntes Anilid wirkt beim Eintragen desselben in wenig überschüssiges Acetylchlorid sogleich und heftig unter lebhafter Salzsäuregasentwicklung ein. Wenn die Reaction durch gelindes Erwärmen am aufsteigenden Kühler zu Ende geführt worden, zersetzt man mit Wasser, filtrirt und kristallisirt den Rückstand aus Alkohol. Man erhält so den Körper in Form von derben, braunen Kristallen, welche bei 141—142 ° C. schmelzen.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 15. 2480.

Analysirt, lieferten:

0,2311 grm. Substanz, nach Carius behandelt, 0,2081 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_4H_3S.CO.CH_2.N\begin{matrix}/C_6H_5\\\backslash COCH_3\end{matrix}$
S 12,37 %	12,36 %

Die Substanz ist in Aether leicht, in Alkohol wenig und in Wasser gar nicht löslich.

Phenyl - nitrosamido - methyl - thiënylketon (Nitrosoacetothiënonanilid):

$$C_4H_3S.CO.CH_2N\begin{matrix}/NO\\\backslash C_6H_5.\end{matrix}$$

Phenylamido - methyl - thiënylketon konnte ferner leicht durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung als secundäre Base charakterisirt werden.

Das Anilid wird in wenig absolutem Alkohol suspendirt und unter gehöriger Abkühlung Salpetrigsäuregas (aus arseniger Säure und Salpetersäure) so lange eingeleitet, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach längerem Stehen und unter Zuhülfenahme einer Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Aus Alkohol wird der Körper in derben Rhomben vom Schmelzpunkte 81 ° C. erhalten.

Der Analyse unterworfen, lieferten:

0,1032 grm. Substanz bei 16 ° C. und 735 mm. Druck 10,65 cc. Gas.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_4H_3S.CO.CH_2.N\begin{matrix}/C_6H_5\\\backslash NO\end{matrix}$
N 11,62 %	11,38 %

Der Körper ist leicht in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser löslich.

Als Nitrosoverbindung gibt er in sehr schöner Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaction. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt das Blau in kirschroth um, und auf Zusatz von wenig Natronlauge erhält man eine weingelbe Flüssigkeit.

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge tritt in intensiver Weise der Geruch nach Phenylcarbylamin auf, wie auch am Anilid selbst beobachtet wurde.

Mit Säuren gekocht, regenerirt der Körper das ursprüngliche Anilid.

Rhodanmethyl-thiënylketon (Acetothiënonrhodanid):

$C_4 H_3 S . CO . CH_2 SCN.$

Da sich die Hoffnungen, welche ich, in Hinblick auf das Brommethyl-phenylketon, an dessen Analogon in der Thiophenreihe, das Brommethyl-thiënylketon, geknüpft hatte, nicht in vollem Maasse erfüllten und da auch der Siedepunkt wegen der Zersetzlichkeit des Körpers nicht zur Charakterisirung grösserer Mengen, noch viel weniger natürlich geringer Quantitäten, angewandt werden konnte, so musste es meine Aufgabe sein, ein möglichst einfaches und mit möglichst guter Ausbeute zu erhaltendes Derivat desselben fester Natur, welches sich vielleicht durch einen charakteristischen Schmelzpunkt zur Nachweisung des Bromketons eignete, darzustellen.

Da Reactionen wie Nitrirung, Sulfurirung complexer Natur sind, so hoffte ich durch Ersatz des Bromatoms durch die in ihren Eigenschaften an die Haloïde erinnernde Rhodangruppe zu einem charakteristischen

Körper zu gelangen, an dem man gegebenen Falls das Bromketon wiederzuerkennen vermochte.

Der an sich bedeutungslose Versuch der Einwirkung des Bromketons auf Rhodankalium erwies sich in dieser Hinsicht als durchaus zweckentsprechend, indem seine Anwendung in der Folge ermöglichte, aus flüssigen Gemischen von Brommethyl-thiënylketon mit anderen Oelen das erstere vollständig auszuscheiden.

Brommethyl-phenylketon gibt, wie Dyckerhoff[1]) gezeigt hat, ein charakteristisches Rhodanid des Acetophenons, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium erwärmt.

Auch das entsprechende Bromderivat der Thiophenreihe wirkt mit überraschender Leichtigkeit auf Rhodankalium ein und erzeugt glatt das sehr charakteristische Rhodanmethyl-thiënylketon.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Auflösung von etwas mehr als 1 Molekül Rhodankalium wird mit 1 Molekül Brommethyl-thiënylketon versetzt. Sofort beginnt unter Abscheidung von Bromkalium die Umsetzung, welche durch Umschütteln und ganz gelindes Erwärmen vollendet wird. Man filtrirt von den dem Bromketon anhaftenden Verunreinigungen ab und giesst, nach dem Abkühlen, in Wasser. Der anfänglich amorphe Niederschlag geht rasch, zumal beim Umschütteln, in einen Brei von grossen, perlmutterglänzenden Kristallblättern über. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, löst den Rückstand auf dem Filter in heissem Aether und kocht kurze Zeit mit Thierkohle. Das Filtrat scheidet beim Erkalten farblose Flitter und Blättchen ab, welche bei 88° C. schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 10. 119.

I. 0,1015 grm. Substanz lieferten nach Dumas bei 16,5 ° C. Wassertemperatur und 742,5 mm. Barometerstand 6,75 cc. feuchten Stickstoff.

II. 0,1318 grm. Substanz lieferten bei 20 ° C. und 746,5 mm. Druck 8,72 cc. Gas.

III. 0,1210 grm. Substanz lieferten nach Carius 0,3073 grm. Bariumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_4H_3S.CO.CH_2SCN$
N	7,50 %	7,58 %	—	7,60 %
S	—	—	34,88 %	34,97 %

Der Körper ist schwer in Wasser und auch nur wenig in Ligroïn löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und sehr leicht in Chloroform.

Er zeigt in hohem Grade das Phänomen der Ueberschmelzung; unter geeigneten Bedingungen konnte man den flüssigen Körper, ohne dass Erstarren eintrat, bis unter 0 ° abkühlen, obwohl sein Schmelzpunkt um fast 100 ° höher liegt.

Mit alkoholischem Kali gekocht, bildet die Verbindung kein Rhodankalium: ebensowenig wird durch feuchtes Silberoxyd die Rhodangruppe unter Ersetzung durch Hydroxyl eliminirt.

Die Einwirkung von metallischem Natrium auf die in Aether gelöste Substanz ist eine sehr complicirte und wurde desshalb nicht weiter verfolgt. Zu bemerken ist jedoch, dass aus den zum Theil harzigen Produkten sich mit Wasser Cyannatrium ausziehen lässt, sodass in der That eine Abspaltung der Cyangruppe stattgefunden hat.

Mit nascirendem Wasserstoff (aus Zinn, auch aus Zink, und Salzsäure) behandelt, liefert das Rhodanmethylthiënylketon neben Blausäure, Schwefelwasserstoff und anderen Produkten ein mit Wasserdampf flüchtiges, hellgelbes, mercaptanähnlich riechendes Oel, welches mit

Eisenchlorid eine nach kurzer Zeit verschwindende dunkelrothe Färbung gibt, sich indessen nicht als ein Mercaptan ausweist, wie schon seine Unlöslichkeit in Alkali vermuthen liess.

Brommethyl-thiënylketon mit Cyankalium, Natriumacetat und Silberacetat, Natracetessigester, Ammoniak. (Thiënylisoindol).

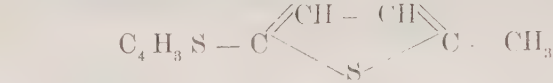
Brommethyl-thiënylketon reagirt mit Cyankalium in alkoholischer Lösung bei anhaltendem Erwärmen unter Abscheidung von Bromkalium und Bildung eines aromatisch riechenden Oeles ($C_4 H_3 S . CO . CH_2 . CN$?), welches beim Verseifen durch Kali unter Entwicklung von Ammoniak nicht Acetothiënon und Kohlendioxyd, sondern Essigsäure und α-Thiophensäure liefert.

Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Brommethyl-thiënylketons mit 1 Mol. essigsaurem Natrium am Rückflusskühler gewinnt man einen wohlriechenden Ester, woraus beim Verseifen mit verdünnten Alkalien ein (durch Acetylchlorid nachgewiesener) Alkohol resultirt. Wie charakteristische Körper die entsprechenden Substanzen der Benzolreihe auch sind — hier in der Thiophenreihe vermögen sie als schwer rein zu erhaltende Flüssigkeiten kein besonderes Interesse zu beanspruchen.

Wie essigsaures Natrium, jedoch noch weniger leicht, wirkt essigsaures Silber, wenn man in ätherischer Lösung einige Stunden lang auf 100 ° erhitzt.

Die leichte Ersetzbarkeit des Bromatomes durch andere Gruppen legte die Vermuthung nahe, dass man durch Einwirkung des Bromketons auf Natracetessigester, Verseifung und Kohlensäureabspaltung des gebildeten Substitutionsproduktes zu einem diketonartigen Körper $C_4 H_3 S . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ gelangen könnte.

Indem einerseits hiermit die Existenzfähigkeit dieser in der Benzolreihe zuerst von Paal[1]) erhaltenen Körperklasse auch für die Thiophenreihe gezeigt wurde, durfte man andererseits hoffen, dass ein solcher Körper durch Destillation mit Schwefelphosphor die von Paal[2]) an dem Acetophenonaceton ausgeführte Ringschliessung erleiden und ein Methylthiënylthiophen



liefern würde.

Zur Darstellung des Acetothiënon-Acetons (Methylthiënyl-äthylendiketon) wurde zu einer Auflösung von 1 Atomgewicht Natrium in 10 Gewichtstheilen absoluten Alkohols 1 Mol. Acetessigester zugesetzt und unter Abkühlung langsam 1 Mol. Brommethyl-thiënylketon hinzugefügt. Das Gemisch erwärmt sich stark und Bromnatrium scheidet sich ab; in wenigen Minuten ist die Umsetzung vollendet. Der entstandene Aether wird mit etwas mehr als der berechneten Menge zweiprozentiger wässeriger Kalilösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Man filtrirt dann von dem harzigen Rückstand, welcher, wie sorgfältig man auch verfahren mag, der Menge des angewandten Bromketons fast gleichkommt, in zweiprozentige Schwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübt. Man schüttelt dann mit Aether aus und erhält, nach dem Verdunsten desselben, ein braunes Oel, welches sich in wässerigem Ammoniak mit Hinterlassung eines geringen harzigen Rückstandes auflöst. Die ammoniakalische Lösung gibt, mit Silbernitrat versetzt, einen voluminösen Niederschlag, welcher so unbeständig ist, dass er sich zusehends schwärzt und schon nach wenigen Minuten verharzt ist.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16. 2865.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 18. 369.

Um nun von der hier unzweifelhaft vorliegenden Säure zu dem gesuchten Diketon zu gelangen, wurde durch Erhitzen der freien Säure die Abspaltung von CO_2 unternommen; das Produkt erwies sich jedoch als ein zum Theil verharztes, zum Theil unverändertes Oel. Gelindere Methoden zur Kohlensäureabspaltung (längeres Kochen mit absolutem Alkohol) führten ebensowenig zum Ziele, sodass die Realisirung des dargelegten Planes hieran scheiterte.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass, wie bei der Einwirkung von Anilin auf Brommethyl-thiënylketon das Anilid des Acetothiënons entsteht, nunmehr bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromketon ein einfacher Ersatz des Broms durch Amid erfolgen würde. Wie aber schon bei der Einwirkung von Brommethylphenylketon auf Ammoniak nicht das Amidomethylphenylketon, sondern an Stelle desselben ein Anhydrid, das sogenannte Isoindol, entsteht, so verlief auch beim Brommethyl-thiënylketon die Reaction nicht in der einfachsten Weise, sodass ein derartiger Atomcomplex, bei welchem der Stickstoff sich an einem, dem Ketoncarbonyl benachbarten Kohlenstoffatom befindet, absolut nicht existenzfähig zu sein scheint, sondern stets dem Bestreben folgt, in ein inneres Anhydrid überzugehen.

Die Umsetzung des Brommethyl-phenylketons mit Aminen erfolgt nach Wallach[1]) ungemein leicht, während bei Anwendung von Brommethyl-thiënylketon durch Verharzung viel verloren geht. Nichtsdestoweniger hoffte ich, im Anschluss an die von Staedel und Kleinschmidt[2]) genau studirte Einwirkung von Ammoniak auf Brommethyl-phenylketon unter Bildung des Isoindols, eines ausgezeichneten, sehr beständigen Kör-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 564.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 563; 10. 1832; 11. 1744; 13. 836. Jahresber. 1879. 475.

pers von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ [1]), durch Einwirkung von Ammoniak auf Brommethylthiënylketon den entsprechenden Körper der Thiophenreihe zu erhalten. Ich liess das Ammoniak auf das Bromketon ein Mal in alkoholischer Lösung, das andere Mal gasförmig einwirken und habe Ursache zu vermuthen, dass nicht in beiden Fällen das gleiche Produkt, wenigstens der Hauptmenge nach, entstand.

Bringt man einige Gramm Brommethylthiënylketon zu etwa 100 cc. mit Ammoniakgas in der Kälte gesättigten Alkohols, so entsteht augenblicklich eine intensiv blutrothe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit rothe Warzen an den Gefässwänden absetzen. Giesst man nach mehreren Tagen die alkoholische Lösung in Wasser, filtrirt und wäscht den zähen Rückstand mit verdünntem Weingeist aus, so gelingt es nicht, einen halogenfreien Körper zu bekommen. Das anfangs prachtvoll rothe, nach einigem Stehen an der Luft gelbbraune Produkt ist in allen Lösungsmitteln, mit alleiniger Ausnahme von Wasser, äussert leicht löslich und scheidet sich daraus unter allen Umständen als nicht erstarrendes, anscheinend harziges Oel ab. Es liegt hier ein stickstoffhaltiges Gemenge verschiedener Körper vor, welches noch Brom enthält und keine basischen Eigenschaften zeigt. Möglicherweise entspricht die bromhaltige Substanz dem von Staedel und Rügheimer [2]) durch Einwirkung von Chlormethyl-phenylketon auf Ammoniak erhaltenen Nebenprodukt $C_{16}H_{13}O_2Cl$.

Ein ebenfalls negatives Resultat ergibt die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Brommethylthiënylketon. Lässt man die Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur auf einander reagiren, so entsteht, ohne dass dabei Erwärmung wahrgenommen wird, eine

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16. 342.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 9. 1758.

rothbraune, unansehnliche Masse, welche nach längerem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe eine feste, sandartige Beschaffenheit annimmt. Aether löst den Körper mit Leichtigkeit vollständig auf; Alkohol lässt aber einen Theil ungelöst. Der in Alkohol lösliche Antheil wird fast ganz von concentrirter Salzsäure aufgenommen. Natronlauge fällt, bei langsamem Zusatz unter Abkühlen, eine blutrothe, flockige, nicht kristallisirbare Substanz, welche sich leicht in mässig starker Salzsäure wieder auflöst. Die verschiedene Behandlungsweise hat in diesem Falle einen basischen, bromfreien Körper erzeugt, während im ersteren Falle ein solcher nicht abgeschieden werden konnte.

In Berührung mit der Luft verharzt das Produkt schon nach wenigen Minuten; unter Wasser konnte es hingegen längere Zeit unverändert erhalten werden. Es ist in allen zur Anwendung gelangten Lösungsmitteln leicht löslich — ganz im Gegensatz zum Phenylisoindol. Beim Schmelzen zersetzt sich die für Thiënylisoindol gehaltene Substanz und kann auch nicht im luftverdünnten Raume verflüchtigt werden. Die concentrirte salzsaure Lösung gibt mit Zinnchlorür ein farbloses, amorphes, in verdünnter Säure schwer lösliches Doppelsalz, welches sich in heisser Salzsäure nur zum Theil löst und beim Erkalten ölig ausscheidet. Mit Platinchlorid wird nur bei starker Concentration ein gelber Niederschlag erhalten, der auch unter dem Mikroskope keine kristallinische Struktur erkennen lässt.

Einwirkung von Zinkstaub auf Brommethyl-thiënylketon: (Dithenoyläthan).

Wie oben mitgetheilt, suchte ich mit Hülfe der Acetessigester-Synthese, ausgehend vom Brommethyl-thiënylketon, zu einem Diketon $C_4H_3S.CO.CH_2.CH_2CO.CH_3$

zu gelangen, welches durch Destillation mit Schwefelphosphor in ein Methylthiënylthiophen übergeführt werden sollte. Das Fehlschlagen dieses Versuches veranlasste Experimente zur Darstellung eines Diketons von der Formel $C_4H_3S.CO.CH_2.CH_2.CO.C_4H_3S$, welches durch gleiche Behandlung Dithiënylthiophen zu liefern geeignet war.

Es konnte als wahrscheinlich gelten, dass eine solche Verkettung zweier Acetothiënonreste einfach und glatt durch Hinwegnahme des Broms aus zwei Molekülen Brommethyl-thiënylketon herbeizuführen sein würde, und in der That scheint die Einwirkung von Zinkstaub auf das Bromketon zum Theil im Sinne der Gleichung:

$$2\ C_4H_3S.CO.CH_2Br + Zn =$$
$$ZnBr_2 + C_4H_3S.CO.CH_2.CH_2.CO.C_4H_3S$$

zu verlaufen. Leider war von dem neuen Diketon nur eine so geringfügige Menge zu bekommen, dass eine nähere Untersuchung desselben nicht angestellt werden konnte, und demnach vorläufig noch dem Zweifel Raum gegeben bleibt, ob man es hier überhaupt mit einem Diketon und nicht vielleicht, in Rücksicht auf die Versuchsbedingungen, mit einem pinakonartigen Körper von der Form

$$C_4H_3S.C(OH).CH_3$$
$$|$$
$$C_4H_3S.C(OH).CH_3$$

zu thun habe.

Das Dithenoyläthan oder Dithiënyläthylendiketon, wie der neue Körper bis auf Weiteres genannt werden mag, wird durch Behandeln von 1 Mol. Brommethylthiënylketon, in dem $1^1/_2$fachen Volum absoluten Alkohols gelöst, mit etwas mehr als 1 Atomgewicht Zinkstaub gewonnen. Man kocht mehrere Tage lang im Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat

und sich beim Erkalten Kristalle ausscheiden.[1]) Alsdann giesst man in viel Wasser, versetzt mit Salzsäure und schüttelt den hellgelben öligen Rückstand mit Aether aus. Nach dem Trocknen und Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein dickes Oel, welches, auf mehrere Uhrgläser vertheilt, einige Wochen hindurch an einem kühlen Ort stehen gelassen wird. Wenn sich zahlreiche Anhäufungen von Kristallkörnern gebildet haben und die Masse dick geworden, bringt man das zähe Produkt auf Thonplatten, lässt einen Tag über darauf verweilen und kristallisirt schliesslich aus Alkohol. Der Körper wird daraus in perlmutterglänzenden Schüppchen von 130 ° C. Schmelzpunkt erhalten.

Analyse:

0,0445 grm. Substanz lieferten, nach Carius behandelt, 0,0825 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_3S.CO.CH_2$ $C_4H_3S.CO.CH_2$
S 25,46 %	25,60 %

Die Substanz ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Alkohol und unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Verdünnte Alkalien üben auf den Körper keine Einwirkung aus und vermögen nicht ihn zu lösen.

Da durch Behandeln von Brommethyl-thiënylketon in alkoholischer Lösung mit Silberpulver und mit Zinkstaub im zugeschmolzenen Rohre bei verschiedenen Temperaturen kein ähnliches Resultat zu erzielen war, so musste wegen geringer Ausbeute die Destillation mit Schwefelphosphor unterbleiben

[1]) Dies hat indessen, ohne dass eine bewusste Aenderung der Versuchsbedingungen vorgenommen worden wäre, nur ein einziges Mal stattgefunden

Einwirkung von Zinkstaub auf Brommethyl-phenylketon: (Dibenzoyläthan).

Das zweifelhafte Ergebnis der oben beschriebenen Untersuchung veranlasste die Ausführung eines Parallelversuchs in der Benzolreihe, um so mehr, als hier ein bisher unbekanntes, voraussichtlich wohl kristallisirtes Diketon und eine bessere Ausbeute zu erwarten war.

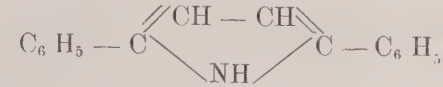
Es wurde hierbei ebenso verfahren, wie beim Thiophenderivat angegeben, und ein Oel erhalten, welches in einem Falle nach längerem Stehen dicke Kristalle ausschied. Abgepresst und aus Alkohol kristallisirt, erhielt man den Körper in centimeterlangen, anscheinend monoklinen Prismen von 143 ° C. Schmelzpunkt.[1]) Die Ausbeute ist auch hier eine so geringe, dass keine ausschlaggebende Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt werden konnte. Auch gelang es nicht, trotz öfterer Wiederholung dieses Versuches, einen kristallinischen Körper wiederzubekommen.

Die Mutterlauge, ein dickes Oel, erweist sich als bromhaltig, und es konnte noch eine beträchtliche Menge unverändertes Bromketon vermittelst Rhodankalium ausgezogen werden. Eine fractionirte Destillation des zurückgebliebenen Oeles lieferte neben ganz geringen Mengen brenzlicher Produkte einen bei 295 ° C. unzersetzt siedenden Körper, welcher in einer Kältemischung

[1]) Soweit der Schmelzpunkt Anhalt zu bieten vermag, kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass der hier erhaltene, nicht näher untersuchte Körper identisch ist mit dem von Claus (Ber. d. D. chem. Ges. 20. 1375) kürzlich aus Succinylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erhaltenen Diphenyläthylendiketon. Versuche, den analogen Körper der Thiophenreihe aus Succinylchlorid und Thiophen mit Aluminiumchlorid darzustellen, sind im Laboratorium des Herrn Prof. Claus im Gange und werden voraussichtlich zugleich Aufschluss geben über die Natur der unter Dithenoyläthan beschriebenen Substanz.

und selbst beim Hineinwerfen eines der zuvor gewonnenen Kristalle nicht zum Erstarren zu bringen war.

In der Vermuthung, dass dies, wenigstens der Hauptmenge nach, das gesuchte Diketon sei, wurde es mit alkoholischem Ammoniak eine Stunde lang auf 160° C. erhitzt, um nach Angabe von Paal[1]) zu einem Pyrrolderivat



zu gelangen. In Wasser gegossen und mit Aether aufgenommen, resultirte ein dunkelbraunes Oel, welches nur zum geringsten Theile in Salzsäure löslich war. Aus dieser Lösung schieden sich beim Uebersättigen mit Alkali einige Tropfen eines Oeles ab, welches auf in Eisessig gelöstes Anilin nicht reagirte, überhaupt keine der bekannten Pyrrolreactionen gab und bald verharzte.

Dibrommethyl - thiënylketon:

$C_4 H_3 S . CO . CH Br_2$.

War bezüglich der physikalischen Eigenschaften zwischen dem Brommethyl-thiënylketon und dem analogen Brommethyl-phenylketon ein beträchtlicher Unterschied vorhanden, welcher ihre fernere Behandlung nothwendig beeinflussen musste, so war zu hoffen, dass bei Einführung zweier Bromatome in das Acetothiënon sich einerseits eine grössere Stabilität der Thiophenverbindung, andererseits eine nähere physikalische Verwandschaft herausstellen würde, welche der Vergleichbarkeit weiterer Abkömmlinge zu Gute kommen konnte. In der That bestätigte die experimentelle Prüfung diese Vermuthung und wies zugleich hin auf das eigenthümlich abweichende Verhalten des Dibromides gegenüber dem

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 18. 370.

Monobromide bei Versuchen, welche einen Ersatz der beiden Bromatome durch andere Gruppen bezweckten.

Das in der Seitenkette zweifach bromirte Acetothiënon wird unter Anwendung von zwei Molekülen Brom auf dieselbe Weise dargestellt, wie das einfach bromirte. Bei Ueberschuss von Brom geht die Bromirung leicht weiter, so dass schliesslich ein Trisubstitutionsprodukt erhalten wird. Es zeigt sich indessen, dass dieser Vorgang nur dann stattfindet, wenn eine Erhöhung der Temperatur nicht vermieden wird, und dass dann das dritte Bromatom in den Thiophenkern eintritt. In diesem Verhalten liegt abermals ein Beispiel vor für die nahe Uebereinstimmung zwischen Acetothiënon und Acetophenon, welch letzteres bei den erwähnten Bedingungen gleichfalls nur zwei der drei Methylwasserstoffatome durch Brom zu ersetzen gestattet.

Das erhaltene Oel wird durch Reiben zum Erstarren gebracht[1]), die Kristalle abgepresst und aus Ligroïn kristallisirt. Man erhält so den Körper in perlschnurartig aneinander gereihten kurzen, farblosen Säulen von 59,5 ° C. Schmelzpunkt.

Analyse:

0,4928 grm. Substanz lieferten, nach Carius behandelt 0,6491 grm. Bromsilber und 0,3961 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4 H_3 S . CO . CH Br_2$
Br 56,05 %	56,34 %
S 11,04 %	11,27 %

Dibrommethyl-thiënylketon wird als ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes, sehr schweres Oel erhalten, welches in Berührung mit einem Kristalle der-

[1]) In den Ber. d. D. chem. Ges. 19. 2890 habe ich das Dibrommethyl-thiënylketon als ein sehr schweres Oel beschrieben. Als indessen die Substanz einmal aus einem Reactionsgemische unverändert wiedergewonnen wurde, erwies sie sich als ein leicht erstarrender Körper.

selben Substanz fast augenblicklich zu wohlausgebildeten Prismen von beträchtlicher Länge und Dicke erstarrt. Es riecht stechend, jedoch in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit weniger heftig als das einfach bromirte Acetothiënon. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich. Wasserdampf verflüchtigt es in öligem Zustande nur wenig und verharzt das nicht Uebergegangene. Führt man aber diese Operation mit dem festen Dibromketon aus, so verflüchtigt es sich merkwürdigerweise leicht und ohne Zersetzung.

In Wasser und Ligroïn schwer löslich, löst es sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; als Kristallisationsmittel ist nur Ligroïn zu verwenden.

Verdünnte Alkalien greifen das Dibrommethyl-thiënylketon schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas an; beim Erhitzen, noch mehr bei Anwendung concentrirten Alkalis, tritt reichliche Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Verharzung ein.

Dibrommethyl-thiënylketon mit Anilin, Rhodankalium und Rhodanblei, Silberacetat.

Mit Anilin reagirt Dibrommethyl-thiënylketon schon in der Kälte augenblicklich unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin; nach einigem Schütteln ist die Mischung zu einem Kristallbrei erstarrt. Je nach der Menge des angewandten Anilins waren Körper zu erwarten einestheils von der Form

$$C_4 H_3 S . CO . CH \begin{matrix} NH\,C_6 H_5 \\ NH\,C_6 H_5 \end{matrix}$$

und anderntheils

$$C_4 H_3 S . CO . CH = N C_6 H_5$$

Es scheint jedoch, dass die Reaction weder in dem einen noch in dem anderen Sinne verläuft, da sich aus dem

erhaltenen Produkte keine einheitliche Verbindung hat abscheiden lassen.

Die für das Monobrommethyl-thiënylketon so charakteristische Reactionsfähigkeit mit Rhodankalium kommt dem zweifach bromirten Derivate nicht zu. In der Kälte erfolgt überhaupt keine Umsetzung; erst in der Hitze tritt Abscheidung von Bromkalium langsam ein unter Verharzung der übrigen Produkte. Rhodanblei, welches in der Vermuthung zur Anwendung kam, dass die Schwerlöslichkeit des Brombleies dem Eintritte der Reaction im gewünschten Sinne Vorschub leisten würde, wirkt ebensowenig auf eine ätherische Lösung des Dibromketons ein. Erhitzen eines Gemisches ohne Lösungsmittel hat nur beiderseitige Zersetzung zur Folge.

Bei der geringen Festigkeit, mit welcher die Bromatome im Dibromide des Acetothiënons gebunden sind, war anzunehmen, dass eine ätherische Lösung desselben des doppelten Austausches mit essigsaurem Silber leicht fähig sein würde. Es musste sich auf diese Weise der Ester

$$C_4H_3S.CO.CH\begin{matrix}OOC.CH_3\\OOC.CH_3\end{matrix}$$

darstellen lassen, welcher durch Verseifen den Thenoylaldehyd $C_4H_3S.CO.CHO$ zu liefern geeignet war. Dieser mit verschiedenen Abänderungen angestellte Versuch gelang indessen nicht, indem sich nur Spuren von Bromsilber gebildet hatten. Ebensowenig reagirte Silberoxyd.

Da das Dibrommethyl-thiënylketon in noch geringerem Grade als das Monobromid die an diese Körperklasse geknüpften Hoffnungen erfüllte, so wurde versucht, vom Acetothiënon selbst ausgehend, zu neuen Derivaten desselben zu gelangen, welche sich zur Vergleichung mit entsprechenden Benzolderivaten als geeignet erweisen konnten.

Als erstes Mittel boten sich hier die Condensationserscheinungen mit Aldehyden dar.

II. Condensation von Acetothiënon mit Aldehyden.

Cinnamenyl-thiënylketon:

$C_4H_3S.CO.CH = CH.C_6H_5$.

Fast ebenso leicht wie mit Aceton und Acetophenon[1]) verbindet sich Benzaldehyd mit Acetothiënon, indem entsprechend der Gleichung:

$$C_4H_3S.CO.CH_3 + C_6H_5.CHO - H_2O = C_4H_3S.CO.CH = CH.C_6H_5$$

ein Benzylidenacetothiënon oder das Cinnamenyl-thiënylketon entsteht. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man in folgender Weise:

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd wird unter guter Abkühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und in einer starken, wohlverschlossenen Stöpselflasche mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit dunkel und syrupartig und ist schliesslich zu einer braunschwarzen, unansehnlichen Masse erstarrt. Man schmelzt dann auf dem Wasserbade, wobei alle gelöste und zum Theil angelagerte Salzsäure entweicht. Nach einem Tage weiteren Stehens erhält man ein rosettenförmig kristallisirtes Produkt, welches mit Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle ausgekocht wird. Ein beträchtlicher Antheil, der nicht näher untersucht wurde, bleibt ungelöst; indessen beträgt die Ausbeute immerhin nahezu 60 pCt der berechneten Menge. Das Filtrat giebt beim

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 14. 2463.

Erkalten concentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 84° C.

Der Analyse unterworfen, ergaben:

0,3854 grm. Substanz, nach Carius behandelt,
0,4196 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH=CH.C_6H_5$
S 14,95 %	14,95 %

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, wenig löslich in heissem Ligroïn und Alkohol (in 45 Gew. Theilen), fast unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser. Aus Aether wird er bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungmittels in wohlausgebildeten, leicht messbaren glasglänzenden Prismen erhalten.

Durch den Eintritt des Benzylidenrestes in das Acetothiënon ist dessen Fähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu reagiren, derart beeinflusst worden, dass mit Hydroxylamin überhaupt keine Verbindung erfolgt und Phenylhydrazin einen äusserst leicht zersetzlichen Körper erzeugt. In dieser Beziehung verhält sich das Acetothiënon dem Acetophenon analog, indem auch dieses in Verbindung mit dem Benzylidenreste nur schwierig den Carbonylsauerstoff gegen zwei Stickstoffaffinitäten auszutauschen gestattet.

Das ähnliche Verhalten der in Rede stehenden beiden Ketone spricht sich ferner darin aus, dass beide nicht mit Salycilaldehyd eine ähnliche Condensation wie mit Benzaldehyd einzugehen vermögen. Ausser der oben bezeichneten Methode wurde bei dieser Gelegenheit die kürzlich von Claisen[1]) veröffentlichte vermittelst Natriummethylat versucht.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 20. 657.

Bromadditionsprodukt:

$C_4 H_3 S. CO. C H Br. C H Br. C_6 H_5$.

Zur Charakterisirung des Cinnamenyl-thiënylketons als ungesättigte Verbindung wurde dessen Bromadditionsprodukt dargestellt.

Das Keton wird in Chloroform gelöst und unter gelinder Erwärmung ein Ueberschuss von Brom hinzutröpfeln gelassen, wobei keine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zu beobachten ist. Das überschüssige Brom wird dann nebst dem Chloroform auf dem Wasserbade verjagt und ein Körper erhalten, welcher beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Man kocht mit Aether aus, um harzige Verunreinigungen zu entfernen, und kristallisirt den nunmehr farblos gewordenen Rückstand aus Alkohol. Das Dibromcinnamenyl-thiënylketon bildet farblose, in Aether wenig lösliche Blättchen vom Schmelzpunkte 157° C.

Der Analyse unterworfen, ergab die Substanz folgende Zahlen:

0,2427 grm. derselben lieferten, nach Carius behandelt, 0,2488 grm. Bromsilber und 0,1505 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für C_4H_3 S.CO. $(CHBr)_2$. C_6H_5.
Br 42,92 %	42,78 %
S 8,52 %	8,56 %

So leicht die Addition von Brom vor sich geht, so schwierig resp. gar nicht gelingt es, Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff anzulagern. In einer mit trockenem Salzsäuregas bei starker Winterkälte gesättigten alkoholischen Auflösung des Cinnamenyl-thiënylketons war, selbst nach monatelangem Stehen, ein grosser Theil des Ketons unverändert geblieben, und als dieser Versuch mit Jodwasserstoff in derselben Art wiederholt wurde,

zeigte es sich, dass überhaupt keine Anlagerung stattgefunden hatte.

Diese geringe Additionsfähigkeit des Cinnamenylthiënylketons erscheint deshalb auffällig, weil sich derselbe Vorgang in der Benzolreihe mit besonderer Leichtigkeit vollzieht; allerdings besitzen auch hier die Additionsprodukte eine nur geringe Beständigkeit. [1])

Phenylhydrazinderivat:

$$C_4H_3S.\overset{N.NHC_6H_5}{\overset{\|}{C}}-CH=CH.C_6H_5.$$

Cinnamenyl-thiënylketon wird in Wasser suspendirt und mit einem Ueberschuss von Hydrazinlösung (1 Theil salzsaures Phenylhydrazin, $1^1/_2$ Theile essigsaures Natrium und 10 Theile Wasser) übergossen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wandelt sich die feste Substanz in ein Oel um, welches beim Erkalten erstarrt. Die wässerige Schicht wird abgegossen und der getrocknete Rückstand aus Aether im luftverdünnten Raum kristallisirt. Die Kristalle, denen ein Oel anhaftet, werden ausgelesen, abgepresst und von Neuem im luftleeren Raume aus Aether kristallisirt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz liegt bei 82—83° C.

Analyse:

0,1050 grm. lieferten bei 16° C. und 749 mm. Barometerstand 8,6 cc. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_3S.\overset{N.NHC_6H_5}{\overset{\|}{C}}-CH=CH.C_6H_5$.
N 9,42 %	9,21 %.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 14. 2465.

Die Kristalle bräunen sich sehr rasch und sind nach wenigen Tagen vollständig zersetzt. Sie lösen sich leicht in Aether und heissem Alkohol, aus welch letzterem sie indessen nicht in zur Analyse geeigneter Form gewonnen werden können, weil ihnen stets ölige Partieen anhaften.

Chlorwasserstoffadditionsprodukt:

$C_4H_3S.CO.CHCl.CH_2.C_6H_5$.

Wie schon erwähnt, geht, selbst nach monatelangem Stehen in einer fest zugebundenen Flasche, eine mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigte alkoholische Auflösung des Cinnamenyl thiënylketons nur zum Theil in das Chlorwasserstoffadditionsprodukt über.

Als ein solches Gemisch zur Wiedergewinnung des Ketons nach langsamem Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether behandelt wurde, blieb eine farblose, chlorhaltige Substanz ungelöst, welche sich bei näherer Untersuchung als das Salzsäureadditionsprodukt auswies. Die aus Aether erhaltenen Kristalle schmelzen bei 61° C., werden dann fest, und die erstarrte Masse besitzt nunmehr den neuen Schmelzpunkt 154° C.

Analyse:

0,1651 grm. Substanz lieferten, nach Carius behandelt, 0,0930 grm. Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CHCl.CH_2.C_6H_5$.
Cl 13,98 %	14,17 %

Der Körper ist ziemlich schwer in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Ligroïn. Beim Schmelzen zersetzt er sich unter Abgabe von Salzsäure und Regenerirung des ursprünglichen Ketons.

Cinnamenyl-vinyl-thiënylketon:

$C_4H_3S.CO.CH=CH.CH=CH.C_6H_5$.

Die spielende Leichtigkeit, mit welcher Aceton und Acetophenon mit Zimmtaldehyd Condensationen eingehen, regte die Prüfung dieses Verhältnisses mit dem Keton der Thiophenreihe an. Es zeigte sich, dass Salzsäuregas eine Ausscheidung von Wasser unter Bildung des gewünschten Produkts nicht zu bewirken vermag, dass aber dieses vermittelst verdünnter Natronlauge in Gegenwart von Alkohol erreicht wird.

Ein Gemenge gleicher Moleküle von Acetothiënon und Zimmtaldehyd wird in Alkohol gelöst und diese Lösung in die zehnfache Menge Wasser gegossen. Nachdem durch Schütteln eine gehörige Vertheilung erreicht ist, wird 1 Theil zehnprocentiger Natronlauge hinzugethan und nunmehr anhaltend geschüttelt. Diese Operation ist so lange zu wiederholen, bis sich, kurze Zeit nach dem Schütteln, ein schweres Oel in Form kleiner Tröpfchen aus der Flüssigkeit absetzt. Man extrahirt darauf mit Aether und lässt das gewonnene Oel von hellgelber Farbe und eigenthümlich charakteristischem Geruche, auf mehrere Uhrgläser vertheilt, in der Kälte verweilen. Es pflegt dann eine reichliche Kristallisation gebildet zu sein. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Stehen neue Mengen von Kristallkörnern, und wenn die Condensation eine vollständige war, geht schliesslich alles in den festen Zustand über. Abgepresst und aus Alkohol kristallisirt unter Zuhülfenahme von Thierkohle, wird der Körper in farblosen, zu Büscheln gruppirten Nädelchen gewonnen. Der Schmelzpunkt des Cinnamenyl-vinyl-thiënylketons wurde zu 103—104° C. bestimmt.

Bei der Analyse ergaben 0,3713 grm. Substanz, nach Carius behandelt, 0,3590 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_3S.CO.(CH)_4C_6H_5$
S 13,28 %	13,33 %

Der Körper ist leicht in Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und sehr schwer, auch in der Wärme, in Ligroïn löslich.

Es wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass eine Condensation nicht stattfand, wenn kein Alkohol in der Flüssigkeit zugegen war, sowie dass schon wenige Tropfen die erforderliche Bedingung in ausreichendem Maasse erfüllten. Es ist also keineswegs die Mitwirkung des Alkohols auf Erzielung einer feinen Vertheilung der reagirenden Substanzen beschränkt, sondern er spielt offenbar bei dem Condensationsvorgange selber eine wesentliche Rolle.

Bromadditionsprodukt:

$C_4H_3S.CO(CHBr)_4.C_6H_5$.

Das Cinnamenyl-vinyl-thiënylketon ist als ungesättigte Verbindung durch seine Fähigkeit charakterisirt, sich mit Brom und zwar mit 4 Atomen zu vereinigen zu dem Körper $C_4H_3S.CO.(CHBr)_4.C_6H_5$.

Lässt man zu einer gut gekühlten Auflösung des Ketons in Chloroform eine ebenfalls gekühlte Lösung von Brom in Chloroform in berechneter Menge sehr allmählich hinzutröpfeln, so verschwindet die Farbe des Broms, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff auftritt. Nach Beendigung dieser Operation lässt man das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und verjagt alsdann etwa überschüssiges Brom durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Das resultirende gelbe Oel erstarrt beim Abkühlen, und diese Masse liefert, mit Ligroïn ausgekocht, gelbe Kriställchen vom Schmelzpunkte 165° C.

Analyse:

0,0792 grm. Substanz lieferten, nach Carius behandelt, 0,1064 grm. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_3S.CO.(CHBr)_4.C_6H_5$
Br 57,29 %	57,14 %

Cinnamenyl-vinyl-thiënylketon mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Salzsäure.

Die im Cinnamenyl-thiënylketon schwach vorhandene Fähigkeit, an das Carbonylkohlenstoffatom zweiwerthige Gruppen wie $= N.OH$ und $= N.NH.C_6H_5$ anzulagern, ist beim vorliegenden Keton völlig erloschen; auch gelang es nicht, den Körper durch Anlagerung von Halogenwasserstoff als ungesättigte Verbindung zu charakterisiren.

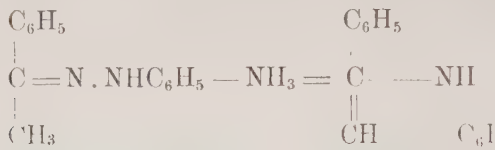
Im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Condensationserscheinungen habe ich versucht, aus dem Condensationsprodukt von Acetothiënon mit Phenylhydrazin durch Abspaltung von Ammoniak zu einem dem Phenylindol analogen Körper zu gelangen.

Acetothiënonphenylhydrazin und Chlorzink (Thiënylindol).

In neuester Zeit hat E. Fischer[1]) eine Methode der Synthese von Indolkörpern aus den Phenylhydrazinderivaten der Ketone kennen gelehrt, welche ich wegen ihres glatten Verlaufes und ihrer ausgezeichneten Ausbeute zur Uebertragung auf die Thiophenreihe für geeignet hielt.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 19. 1565.

Wird nämlich Acetophenonphenylhydrazin mit Chlorzink geschmolzen, so resultirt unter Abspaltung von Ammoniak nach der Gleichung:



leicht und fast quantitativ das Phenylindol.

Indessen hat es sich gezeigt, dass einerseits die Ausbeute in der Thiophenreihe eine wenig befriedigende ist und dass andererseits der auf entsprechende Weise erhaltene Körper (Thiënylindol) eine unbeständige Verbindung darstellt, welche bei der erforderlichen, verhältnismässig hohen, Temperatur grösstentheils verharzt. Zur Gewinnung dieser Substanz verfahre ich folgendermassen:

Acetothiënonphenylhydrazin wird mit dem vierfachen Gewicht möglichst trocknen Chlorzinks eine Stunde lang auf 130—140° C. erhitzt und dabei durch fortgesetztes Umrühren eine innigere Berührung der Bestandtheile angestrebt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein halbfester, naphtylaminartig riechender Körper über, welcher nach dem Ausäthern als nicht erstarrendes dunkles Oel gewonnen wird. Dasselbe scheidet unter Umständen nadelförmige Kristalle aus, welche sich durch rasche Verharzung an der Luft einer näheren Untersuchung entzogen. Vielleicht repräsentiren diese Kristalle und das Oel einen und denselben Körper, nämlich das gesuchte Thiënylindol. Wegen deren Unbeständigkeit konnte keine Analyse ausgeführt werden.

Die Substanz besitzt den Geruch des Phenylindols ist leicht mit Wasserdampf flüchtig und gibt in alkoholischer Lösung die Fichtenspahnreaction. In Benzol-

lösung bildet sie mit Pikrinsäure keine Doppelverbindung und unterscheidet sich hierdurch von dem entsprechenden Derivat der Benzolreihe.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, ziemlich löslich in heissem Wasser, aus dem es sich als Oel ausscheidet.

Behandelt man in durchaus derselben Weise das Phenylhydrazinderivat des Methylacetothiënons [1]),

$$CH_3 . C_4H_2S . C(CH_3) = N . NH . C_6H_5$$

so gewinnt man eine geringe Menge eines braunen, geruchlosen Oeles, welches in undeutlicher Weise die Fichtenspahnreaction gibt.

[1]) Das diesem Zwecke geopferte Methylacetothiënon wurde mir von Herrn Dr. Demuth-Göttingen, welcher es mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese aus Paal'schem Thiotolen dargestellt hatte, gütigst überlassen.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetothiënon.

Die Erfahrung, dass man aus Chloracetol gechlortes Propylen und bei 120° C. Allylen erhält, hatte Friedel[1]) zu der Vermuthung geführt, dass man in ganz analoger Weise aus dem Chlorid des Acetophenons $C_6H_5 CCl_2 CH_3$ zum gechlorten Styrol $C_6H_5 CCl = CH_2$ und weiterhin zum Acetenylbenzol (Phenylacetylen) $C_6 H_5 C = CH$ würde gelangen können. Die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigte sich für das Acetophenon und in der Folge auch für andere gemischte Ketone, so dass man als allgemein gültige Thatsache hinstellen konnte: die wahren Homologen des Acetylens (solche nämlich, welche die charakteristische Reaction mit Metallsalzlösungen zeigen) lassen sich alle aus den acetylirten Kohlenwasserstoffen darstellen.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche das Acetothiënon mit dem Acetophenon aufweist, lag es nahe, diese Schlussfolgerung auch in Anwendung auf die Thiophenderivate einer Prüfung zu unterziehen, und es musste diese Frage dadurch ein erhöhtes Interesse gewinnen, als genannte Methode die Aussicht auf Darstellung des Thiënylacetylens und Thiënyläthylens, der noch unbekannten typischen Vertreter ungesättigter Thiophenkörper, eröffnete.

Thiënylchloräthylen:

$C_4 H_3 S . CCl = CH_2$.

Uebergiesst man etwas über 1 Mol. Phosphorpentachlorid mit 1 Mol. getrocknetem Acetothiënon unter Ab-

[1]) Compt. rend. 67. 1192; Zeitschrift f. Chemie 1869. 123.

kühlung, so beginnt nach kurzer Zeit eine reichliche Entwicklung von Salzsäuregas. Wenn diese fast ganz nachgelassen, wird noch so lange gelinde erwärmt, bis die Flüssigkeit durchsichtig geworden ist und keine Gasblasen mehr aufsteigen. Man giesst alsdann in Eiswasser, wäscht mehrmals mit kaltem Wasser nach und treibt das nunmehr hell gewordene Oel mit Wasserdampf über. Es wird mit Aether wieder aufgenommen, der Aether verjagt und das resultirende Produkt mit ganz verdünnter alkoholischer Kalilauge geschüttelt, bis eine Abscheidung von Chlorkalium nicht mehr eintritt. Durch diese Operation wird ein Theil des Oeles, welcher unzersetzt gebliebenes Dichlorid $C_4 H_3 S . CCl_2 . CH_3$ darstellt, unter Abspaltung von Salzsäure in das Monochlorid übergeführt. Man destillirt nunmehr im luftverdünnten Raume und gewinnt so ein anfangs farbloses, bald sich gelb bis dunkelbraun färbendes Oel von hyacinthartigem und zugleich schwach stechendem Geruch. Dasselbe ist unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht völlig unzersetzt flüchtig und siedet bei 224—226° C. (uncorr.); im luftverdünnten Raume kann es leicht und vollständig unzersetzt destillirt werden. (S. P. 130° C. bei 75 mm. Druck.)

Der Analyse unterworfen, lieferten:

0,1834 grm. Substanz, nach Carius behandelt, 0,1823 grm. Chlorsilber und 0,2945 grm. Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4 H_3 S . CCl = CH_2$
Cl 24,68 %	24,57 %
S 22,05 %	22,15 %

Thiënylchloräthylen ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich.

Es ist ausserordentlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und zieht begierig aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es verharzt: dasselbe geschieht augenblicklich in Berührung mit con-

centrirter Schwefelsäure, wobei ein rascher Farbenwechsel von blau in violett und roth zu beobachten ist.

Dem Thiënylchloräthylen wird schon nach kurzem Kochen in alkoholischer Lösung mit vierprocentigem Natriumamalgam das Chlor vollkommen entrissen; an Stelle des erwarteten Aethylthiophens resultirt jedoch eine verharzte Masse.

Nach der aus der Entstehungsweise gefolgerten Constitution des Thiënylchloräthylens, nach welcher sich das Chlor in der Seitenkette und zwar in der α-Stellung befindet, musste es wie das entsprechende Benzolderivat unter Abspaltung von Salzsäure in eine zweifach ungesättigte Verbindung, das Thiënylacetylen, übergehen. Wohl fand bei Anwendung concentrirtester alkoholischer Kalilauge sowie von Alkohol und gepulvertem Aetzkali mit und ohne Druck Abspaltung von Salzsäure statt; das Produkt erwies sich indessen stets als ein an kohliger Materie reiches Harz. Durch weniger energische Mittel, wie verdünnte alkoholische Kalilauge und alkoholische Barytlösung trat zum Theil Verharzung ein, zum Theil konnte, selbst nach mehrstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 120°, die Substanz unverändert wiedergewonnen werden.

Dies auffällige Verhalten musste zu der Vermuthung Anlass geben, dass der Körper eine andere als die oben angegebene Constitution besitze und zwar konnte, da ein Aethylenderivat unzweifelhaft vorlag, in Folge einer Umlagerung das Chlor in den Thiophenkern eingetreten sein und die Verbindung $C_4H_2ClS \cdot CH = CH_2$ erzeugt haben. Wiederholte, mit aller Sorgfalt angestellte Oxydationsversuche lieferten jedoch neben reichlichen Mengen von α-Thiophensäure nur Spuren einer chlorhaltigen, öligen Säure und damit den Beweis, dass eine Umlagerung des Chloratoms keineswegs Platz gegriffen hatte.

Dieses Unvermögen des Thiënylchloräthylens, durch

Abspaltung von Salzsäure in das Thiënylacetylen überzugehen, steht im schroffen Gegensatze zu der Leichtigkeit, mit welcher sich die entsprechende Reaction in der Benzolreihe vollzieht.

Bromadditionsprodukt:

$C_4 H_3 S . CCl Br . CH_2 Br.$

Zur weiteren Charakterisirung des Thiënylchloräthylens wurde dessen Bromadditionsprodukt dargestellt.

Frisch destillirtes Thiënylchloräthylen, in Chloroform gelöst, wird unter sehr guter Kühlung mit ebenfalls kalt gehaltenem und in Chloroform gelöstem Brom tropfenweise vermischt. Es ist durchaus nothwendig, jeden Ueberschuss von Brom zu vermeiden, weil sonst auch in der Kälte Substitution stattfindet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und gelinder Erwärmung hinterbleibt ein dunkel gefärbtes, aromatisch und schwach stechend riechendes, dickes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei der Analyse ergaben:

0,0911 grm. Substanz, nach Carius behandelt, 0,1544 grm. Halogensilber.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4 H_3 S . CCl Br . CH_2 Br$
Halogen 63,97 %	64,20 %

Chlorwasserstoffadditionsprodukt:

$C_4 H_3 S . CCl_2 . CH_3.$

Dies ist die Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetothiënon in erster Linie bildet, durch sofortige Abspaltung von HCl aber grösstentheils in Thiënylchloräthylen übergeht. Die leichte Zersetzlichkeit dieses Körpers gestattete nicht seine Abscheidung aus jenem Reactionsgemisch, und es musste

deswegen der Umweg eingeschlagen werden, das ungesättigte Monochlorid durch Anlagerung von Chlorwasserstoff wieder in das Dichlorid zurückzuverwandeln.

Eine alkoholische Lösung des Thiënylchloräthylens wurde in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, das Gefäss wohl verschlossen und 14 Tage hindurch im Eisschranke sich selbst überlassen. Alsdann wurde die Flüssigkeit in einen Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure und Aetzkali gebracht und — immer in der Kälte — längere Zeit darin verweilen lassen. Es hinterblieb ein braunes, schweres, nicht erstarrendes Oel, welches bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

0,1152 grm. Substanz lieferten, nach Carius behandelt, 0,1785 grm. Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für: $C_4H_3S.CCl_2.CH_3$
Cl 38,47 %	39,23 %

Das Minus an Chlor lässt sich darauf zurückführen, dass das Dichloracetothiënon schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure ausgibt und wahrscheinlich im Verlaufe längerer Zeit schliesslich ganz in Thiënylchloräthylen umgewandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt augenblicklich in Berührung mit alkoholischem Kali.

Für die Entscheidung der Frage, ob das durch Anlagerung von HCl entstandene Dichloracetothiënon identisch ist mit dem aus Acetothiënon direkt gewonnenen, ist die Beobachtung von Interesse, dass die mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° erhitzte, sodann ausgeätherte Substanz eine zwar verharzte Masse lieferte, an der aber doch in unverkennbarer Weise der charakteristische Geruch des Acetothiënons auftrat.

Thiënylchloräthylen mit Silberacetat.

Durch Behandlung des Thiënylchloräthylens mit essigsaurem Silber sollte ein Ersatz des Chlors durch den Essigsäurerest bezweckt, dieser Ester zu $C_4H_3S.C(OH)=CH_2$

verseift und, falls nicht sofortige Umlagerung zu Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ eintrat, das Hydroxyl durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten werden. Die Realisirung dieses Planes scheiterte indessen an dem Umstande, dass eine ätherische Lösung des Thiënylchloräthylens, welche längere Zeit mit essigsaurem Silber unter Druck behandelt wurde, ein völlig verharztes Produkt lieferte.

Ueberblicken wir noch einmal die in dieser Arbeit beschriebenen Körper, so ist als von besonderer Wichtigkeit für die gegenseitigen Beziehungen des Benzols und Thiophens das hervorzuheben, dass sich genau unter denselben Umständen und mit bemerkenswerther Leichtigkeit aus beiden Körpern unter der Einwirkung von Brom auf ihre Acetylverbindungen, die charakteristischen Bromide derselben bilden, dass ferner die Entstehung von den gleichen Erscheinungen begleitet ist und bei beiden in der gleichen Weise verläuft. Wenngleich nicht geleugnet werden kann, dass das Benzolderivat der Substitution leichter zugänglich ist, so erweist doch schon diese eine Reaction eine so nahe Verwandtschaft des Thiophens mit dem Benzol, dass, wenn nicht eine grosse Reihe anderer Erscheinungen diese Aehnlichkeit in unzweifelhafter Weise darthäten, sie allein genügen würde, um eine Analogie des Verhaltens und der Constitution bei diesen Körpern wahrscheinlich zu machen.

Allerdings hört mit der gleichen Leichtigkeit der Darstellung und mit dem gleichen Verlaufe der an sich überraschenden Reaction auch die Analogie des Brommethyl-thiënylketons mit dem entsprechenden Benzolderivat in Bezug auf physikalische Eigenschaften und Beständigkeit gegenüber chemischen Reagentien auf.

Bei den Dibromiden zeigt sich in dieser Hinsicht wieder nähere Verwandtschaft, indem beide feste, beständigere Körper sind, die sich wohl mit einander vergleichen lassen.

Gehen wir weiter zur Betrachtung der halogenfreien Substitutionsprodukte des Acetothiënons über, so stellt sich wieder, wie beim Anilinderivate, eine Reihe von analogen Beziehungen heraus, indem beispielsweise die Umsetzung unter den gleichen Erscheinungen, wie der anfänglichen Temperaturerniedrigung mit darauf folgender heftiger Reaction, erfolgt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung bestätigt sich immer wieder von Neuem die ausserordentliche Verwandtschaft zwischen den complicirtesten Derivaten und deren Bildungsweisen. Dass die Analogie ihre Grenzen hat, erweisen die Versuche zur Darstellung des Thiënylisoindols und Dithiënyldiisoindols. Ueberhaupt gilt als feststehende Thatsache, dass, aus einem bisher unaufgeklärten Grunde, Aminderivate in der Thiophenreihe nur mit Schwierigkeit entstehen, und es ist dies gegenüber der Benzolreihe ein charakteristischer und wichtiger Unterschied, welcher sich schon an den einfachsten Aminen ausspricht.

Fassen wir den zweiten Theil der Arbeit zusammen, so gelangen wir zu dem Resultate, dass die Condensationsfähigkeit der Methylgruppe im Acetothiënon wesentlich durch die Gegenwart des Thiënyls beeinflusst wird. Acetophenon vermag mit den verschiedenartigsten Aldehyden und mit spielender Leichtigkeit Condensationen einzugehen — nicht so das Acetothiënon.

Auch die Additionsfähigkeit der auf diese Weise entstandenen ungesättigten Verbindungen in Bezug auf Halogenwasserstoff und die Substituirbarkeit des Carbonylsauerstoffs durch zweiwerthige Aminderivate ist

in der Thiophenreihe auf ein geringes Maass herabgesunken.

Als das Ergebnis des dritten Theils der vorliegenden Untersuchung ist der gleiche Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon und Acetothiënon unter Bildung der Dichloride, welche sofort Salzsäure abspalten, hervorzuheben. Hiermit erreicht indessen die Analogie ihr Ende; denn die weitere Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung eines Acetylenderivats war auf keine Weise zu ermöglichen. Ohne Zweifel spielt hierbei die verhältnissmässig geringe Beständigkeit des Thiophenkerns eine bedeutungsvolle Rolle mit, indem sie zur Ursache wird, dass alle Analogie zwischen Thiophen- und Benzolkörpern ein jähes Ende erfährt, sobald es sich um energische Eingriffe in die Constitution des Moleküls handelt.

Vorstehende, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. V. Meyer unternommene Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen in ihren ersten beiden Haupttheilen ausgeführt und im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. durch Hinzufügung des dritten Abschnittes vervollständigt.

Im Anschlusse an diese Bemerkung ergreife ich die dargebotene Gelegenheit, der Dankbarkeit gegen meine hochverehrten Lehrer für die mir in vielfältiger Richtung gegebene Anregung Ausdruck zu verleihen. Den Herren Professoren Dr. Dr. V. Meyer in Göttingen, Claus und Willgerodt in Freiburg i. B. fühle ich mich zu herzlichem Danke verpflichtet. In gleichem Sinne habe ich des Herrn Privatdozenten Dr. Gattermann in Göttingen zu gedenken, dessen gefälliger Rath und gütiger Beistand ebenso sehr meiner Arbeit förderlich wie mir von dauerndem Nutzen gewesen sind.